



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinji NEZU, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/629,550

EXAMINER:

FILED: July 30, 2003

FOR: FUEL CELL AND CONTROL METHOD THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-221906	July 30, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Joseph A. Scafetta, Jr.
Registration No. 26,803



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 2 1 9 0 6
Application Number:

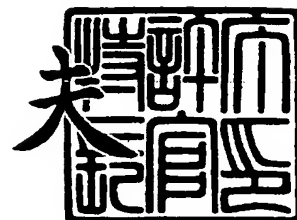
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 2 1 9 0 6]

出 願 人 アイシン精機株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P000013301

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明の名称】 燃料電池及びその制御方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市八軒町 5 丁目 5 0 番地 株式会社イムラ材料開発研究所内

【氏名】 根津 伸治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市八軒町 5 丁目 5 0 番地 株式会社イムラ材料開発研究所内

【氏名】 大矢部 陽介

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 2 丁目 3 番地 アイシン・エンジニアリング株式会社内

【氏名】 伊藤 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000011

【氏名又は名称】 アイシン精機株式会社

【代表者】 豊田 幹司郎

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池及びその制御方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極とを有する燃料電池において、

前記電解質はその内部に一つ以上の内部電極を持ち、該内部電極と該燃料電極あるいは該酸化剤電極との間に設けた電圧印加手段とを有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 前記内部電極は層状である請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記電解質はイオン交換膜である請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 4】 燃料として水素又はメタノールを用いる請求項 1 記載の燃料電池

。 【請求項 5】 プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極とを有する燃料電池の制御方法であって、

前記電解質の内部に一つ以上の内部電極を設け、該内部電極と該燃料電極あるいは該酸化剤電極との間に電圧を印加することにより該電解質内の燃料又は酸化剤の移動を制御することを特徴とする燃料電池の制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロトン伝導体を電解質とする燃料電池及びその制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、自動車や家庭用の電源として、広範な普及が期待されている。電解質の種類に応じて各種の燃料電池が研究されているが、電解質にプロトン伝導体を用いるものとしては、リン酸型燃料電池や高分子固体電解質型燃料電池が代表的なものである。特に高分子固体電解質型燃料電池は、軽量、小型で低温動作が可能なことから、電気自動車用電源や家庭用の発電装置として注目されている。

【0003】

プロトン伝導体を電解質とする燃料電池では、燃料電極に供給された水素やメタノール等の燃料が燃料電極であるアノードで酸化され、電子とプロトンを生じさせる。プロトンは電解質であるプロトン伝導体を伝導して対極の酸化剤電極であるカソードに到達して、酸化剤電極に供給された酸素と燃料極から外部負荷を通過して供給される電子と反応して水を生成する。この際、燃料電極と酸化剤電極の間には使用する燃料と酸素の反応で水が生成する際の自由エネルギー変化に相当する電圧が最大電圧として発生し、これが、電気エネルギーとして外部に取り出される。

【0004】

しかしながら、ここで説明したのは理想的な燃料電池の動作であり、実際の燃料電池ではこれに付随した様々な現象が起こり、燃料電池の性能低下や材料劣化が生じる。それらの問題の一つとして、プロトン伝導体として用いるイオン交換膜等のガス透過の問題が挙げられる。プロトン伝導体は理想的には、プロトンのみを透過して、燃料である水素ガスおよび酸化剤である酸素ガスを完全に遮断することが望ましい。しかし、現在使用されているイオン交換膜では無視できないほどのガス透過量がある。

【0005】

このガス透過により、ガスが混ざり合い、その結果セル電圧の低下が引き起こされる。さらに、透過したガスの反応により、イオン交換膜が燃焼して膜に穴があいて劣化し、最悪の場合、電池運転不可能になるなどの可能性が考えられている。

【0006】

ガスの透過に関しては、水素が膜を透過してカソード側に到達する場合と、酸素がアノード側に到達する場合がある。

【0007】

イオン交換膜を通して透過するガスによるセル電圧の低下を防止し、かつ、イオン交換膜として安価な炭化水素系イオン交換膜の使用も可能にすることを目的に、特開平6-103992では、イオン交換膜内部にアノードおよびカソード

とは電氣的に絶縁された触媒層を形成した高分子固体電解質型燃料電池が開示されている。

【0008】

特開平6-103992で開示された技術においては、アノードから対極側に透過する水素、およびカソードから透過する酸素はイオン交換膜内にガスの透過方向とは垂直に配置された触媒層で互いに反応して水を生成することにより消費され、これによりガスの透過が低減してセル電圧の低下が抑制されるとしている。

【0009】

また、イオン交換膜内に配置した触媒層は、主としてカソード反応により発生したラジカルを不活性な物質に変換してイオン交換膜を保護する効果があるとされ、一般的にラジカルに弱いとされている炭化水素系イオン交換膜の適用を可能にする効果を有すると記述されている。

【0010】

しかしながら、この方法においては、燃料電極であるアノードから透過する水素と酸化剤電極であるカソードから透過する酸素の化学量論比が2対1の場合においてのみ両ガスがイオン交換膜内の触媒層で完全に消費されるが、これ以外の化学量論比ガス透過の場合には、透過量の多い方のガスは完全には消費されずにそのまま対極側に到達する問題があることは明らかである。さらに、我々の研究によれば、水素と酸素が白金触媒上において反応する場合においても、白金触媒の電位があるレベルより低い場合においてはラジカルが発生し、イオン交換膜内部に白金触媒層を配置しても、水素と酸素が反応して水を生成する以外に、前記白金触媒層の電位によってはラジカルを生成、膜を劣化させてしまうことが明らかになった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題に鑑み、燃料電池の燃料である水素および酸化剤である酸素がイオン交換膜を通して透過することにより引き起こされる燃料電池の出力低下、燃焼等による電池の損傷、およびラジカルの発生によるイオン交換膜等の燃料電池構成材料の化学的劣化を防止することを

可能にした高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明の燃料電池は、プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極とを有する燃料電池であって、前記電解質はその内部に一つ以上の内部電極を持ち、該内部電極と該燃料電極あるいは該酸化剤電極との間に設けた電圧印加手段とを有することを特徴とする。

【0013】

本発明の燃料電池の制御方法は、プロトン伝導体からなる電解質と該電解質の一方の側に設けられた燃料電極と他方の側に設けられた酸化剤電極とを有する燃料電池の制御方法であって、前記電解質の内部に一つ以上の内部電極を設け、該内部電極と該燃料電極あるいは該酸化剤電極との間に電圧を引加することにより該電解質内の燃料又は酸化剤の移動を制御することを特徴とする。

【0014】

本発明の燃料電池及び燃料電池の制御方法は、電解質内部に設けた内部電極に構成上の特色を持つ。この内部電極を一方の極として通電することにより電解質内の燃料及び又は酸化剤の移動が制御される。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明では内部電極層の電位を制御するため、内部電極層と燃料電極の間に図1に示すように電流を流すことが可能な回路を形成し、内部電極層の電極電位を制御することにより、燃料および酸化剤の対極への透過抑制が実現されている。

【0017】

前記内部電極層の静止電位は、プロトン伝導体を透過して前記内部電極層に到達する燃料および酸化剤の濃度に依存し、水素、酸素をそれぞれ燃料、酸化剤とする燃料電池においては、水素の透過が酸素の透過よりも大きい場合、前記内部電極層の静止電位は水素電極電位に近づきより負になり、逆に酸素の透過が水素

の透過よりも大きい場合、静止電位は酸素電極電位に近づきより正になる。どちらの場合になるかは、水素、酸素に対するプロトン伝導体の透過率およびガス供給圧力により決定される。

【0018】

静止電位がより負で水素電極電位に近い場合、透過した酸素は過剰に存在する水素と内部電極層で反応して消費されるが、水素電極電位に近いより負の電位においては、ラジカルを発生する。さらに、過剰に存在する水素は、酸素電極側に透過する。

【0019】

ここで、図1に示す回路において、内部電極層2の電位をより正になるように酸化電流を流すと、ラジカルの発生が抑制されるとともに、過剰に存在する水素は内部電極層2で酸化されることにより、水素の酸素電極（酸化剤電極1）への到達は抑制される。

【0020】

また、内部電極層2の静止電位がより正で酸素電極電位に近い場合、内部電極層2を透過した水素は過剰に存在する酸素と反応して消費され、ラジカルの発生も抑制されるが、過剰に存在する酸素は水素電極（燃料電極3）側に透過する。

【0021】

ここで、図1に示す回路において、内部電極層2の電位をラジカルが発生しない程度に負になるように燃料電極3との間に電氣的に接続されたポテンショスタット5により制御、還元電流を流すと、過剰に存在する酸素は内部触媒層2上で還元されて水になり、燃料電極3側への酸素到達は抑制される。

【0022】

また図2に示すように、内部電極層2と酸化剤電極1の間に電流を流すことが可能なポテンショスタット5を介在させた回路を構成し、内部電極層2の電極電位を制御することにより、図1の場合と同様の制御が可能なことは明らかである。

【0023】

さらに、プロトン伝導体内部に複数の内部電極層の配置とこれらの電極電位の

制御を行なう構成も可能である。内部電極層は、任意の触媒粒子単独あるいは適宜の担体上に担持させた触媒粒子等により構成され、その両側に配置されるプロトン伝導体により挟み込まれた配置をとるが、内部電極層は、その両側のプロトン伝導体のイオン伝導を絶縁しないように、それ自体がプロトン伝導性を有しなければならない。そのための手段としては、内部電極層は前記触媒粒子にプロトン伝導体を混合して構成する必要がある。

【0024】

【実施例1】

厚さ180 μm (ϕ 36.5 mm) のカーボンペーパーを20% PTFE ディスパーション溶液に浸漬、溶液を含浸させ乾燥した後、約400℃で焼成して撥水化した。この片面にエチレングリコールでペースト化したカーボンブラックをスクリーン印刷成形し、風乾の後、約140℃で5時間真空乾燥した。その後、カーボンペーパー撥水化の場合と同手法でこのカーボンブラック層を撥水化処理した。この上に白金担持カーボン触媒（白金担持量40 wt %）と高分子固体電解質膜溶液（ナフィオン溶液）、および分散溶媒として少量のイソプロピルアルコールを加え、混練して作製した白金触媒ペーストを、アプリケーションを用いて300 μm 厚に塗布、80℃で2時間真空乾燥して触媒層付電極とした。

【0025】

厚さ25 μm の E T F E ベースフィルム中にスチレンを放射線グラフト重合し、クロル硫酸によりスルホン化して作製した厚さ約35 μm の高分子固体電解質膜を2枚同じサイズ（約 ϕ 60 mm）に切り出し風乾する。その一方の膜の片面に、先に調製した白金触媒ペーストを所定の白金触媒塗布量となる必要量を分取し、スプレー塗布、風乾の後、80℃で2時間真空乾燥した。

【0026】

この膜及びもう一方の同サイズに切り出しておいた膜を水に浸漬して含水状態とし、白金触媒ペースト塗布面を内側にして2枚の高分子固体電解質膜の間に白金リードワイヤー付白金メッシュ（150メッシュ、線径20 μm ）を挟み込み、さらにその外側（両側に）に触媒層付電極を配置し、ホットプレス（160℃、80 Kg / cm^2 ）にて一体化接合し、膜（内部白金触媒層付）／電極接合体

(以下「白金触媒層入りMEA」と称す)を作製した。

【0027】

この白金触媒層入りMEAを用いてその両側をガス流路を有する評価用小型集電体で挟んで固定し燃料電池を構成した。アノード(燃料電極)－膜内部白金触媒電極層間にポテンショスタットを接続した図1に示すような実験回路を構成した。

【0028】

アノード側に水素、カソード側に酸素を純水が入った各ガス専用のガスバブラー(約30℃保温)に通じて加湿し、毎分100mlの流量で20分間以上流してガス配管内、および燃料電池セル本体内のガス置換を行った。その後、燃料電池セルの各ガス入り口、および出口のガスバルブを閉じ、各ガス約1リットル(燃料電池セル内容積、および付随するガス配管部等を含めた容積)を2気圧で封入した状態とし、セル温度を80℃に保温した。さらにアノード(燃料電極)を基準に膜内部白金触媒層の電位をポテンショスタットにより+0.8Vに制御し、ガス封入(無負荷)状態を15hr維持した。また別途同仕様のMEA(内部電極層入り膜)を用いて、内部電極の電位制御を行わないこと以外は全く同条件でガス封入実験を行い、比較した。

【0029】

ガス封入実験中のセル電圧の変化を比較すると膜内部白金触媒層の電位制御を行わなかった場合ではセル電圧が時間と共に低下しているのに対し、電位制御を行った場合ではほぼ初期電圧に近い一定の電圧を実験終了まで維持し続けた。

【0030】

15hrのガス封入実験の後、ガスをリークしてテストセルよりMEAを取り出し、電極、および高分子電解質膜に付着した触媒層を除去して膜単体とし、膜に含まれる水の影響をなくすために1N KOHに浸漬、乾燥してFT-IR分析を行った。

【0031】

その結果電位制御を行わなかった実験では、膜のベースフィルムであるETFEのC-H伸縮振動に起因する赤外吸収ピーク(波数2980 cm^{-1})の高さに

は変化がなく、このことからベースフィルムには劣化がないと判断されたが、スチレン（グラフト鎖）のベンゼン環のC-H伸縮振動に関するピーク（波数 2930 cm^{-1} ）、及びベンゼン環のC-C伸縮振動に関するピーク（波数 1410 cm^{-1} ）の高さが明らかに低下しており、膜が酸化分解してグラフトしたスチレンが脱落していることがわかった。

【0032】

これに対し、電位制御を行った本発明の場合では実験前とこれらのピークの高さは変わらず、膜劣化は認められなかった。

【0033】

これらの結果は膜内部電極層の電位を制御することにより、対極側へ透過しようとする水素ガスが電位制御された膜内部触媒層上で酸化され、プロトン化することにより酸化剤電極側への水素透過を抑制、ガス混合によるセル電圧の低下および膜劣化を抑制した効果によるものである。

【0034】

【実施例2】

実施例1同様の手法で作製した触媒電極（電極面積 10 cm^2 ）、ゴアセレクト膜（ジャパン・ゴアテックス社製、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 、直径約 6 cm ）、および同サイズの片面触媒ペースト塗布ゴアセレクト膜を準備した。白金触媒塗布面を内側にして含水状態の2枚ゴアセレクト膜の間に厚さ約 $20\text{ }\mu\text{m}$ の白金箔を挟み込んで作製した白金触媒層入りMEAと通常のMEA（内部触媒層なし、ゴアセレクト膜1枚使用）を作製した。

【0035】

これらを実施例1と同様に評価用小型燃料電池セルに組み込み、図1のような内部触媒電極への電位付加回路を構成した。水電解セルに電解電流 3 A を通電して水素ガス、および酸素ガスを発生させ、各ガス共に純水の入ったガスバブラー（水素側 50°C 、酸素側 40°C に保温）に通して加湿したガスを 75°C に保温した燃料電池セルに導入し、1分間の負荷運転（負荷電流密度 $0.1\text{ A}/\text{cm}^2$ ）と3分間の無負荷運転（開回路電圧運転）の繰り返しによるサイクル運転試験を行った。別途、通常のMEAを電位印加操作しない以外は全く同条件でサイクル

運転試験を行い電池挙動その他を比較した。

【0036】

その結果、白金触媒層入りMEAは運転開始後200時間経過した後も理論電圧に近い約1Vの電圧（開回路電圧）を安定して維持した。これに対して通常のMEAの場合には運転開始100時間あたりから出力電圧（開回路電圧）低下傾向が顕著となり、230時間運転時点で電圧低下、変動共に大きくなり、運転を停止した。MEAをセルより取り出して分析したところ、膜が劣化し、穴があいてしまっていることが明らかとなった。

【0037】

以上の結果は白金触媒層入りMEAの内部触媒層電極の電位制御を行ったことにより、負荷運転モード、開回路電圧モードの双方の場合において酸化剤電極（酸素極側）への水素透過が抑制され、セル電圧（開回路電圧）の安定化、および膜劣化が抑制された効果が両者のMEA耐久性の差異となって現れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池の要部断面とその使用状態を示す模式図である。

【図2】本発明の燃料電池の要部断面と他のその使用状態を示す模式図である。

【符号の説明】 1：酸化剤電極（カソード） 2：膜内部電極層

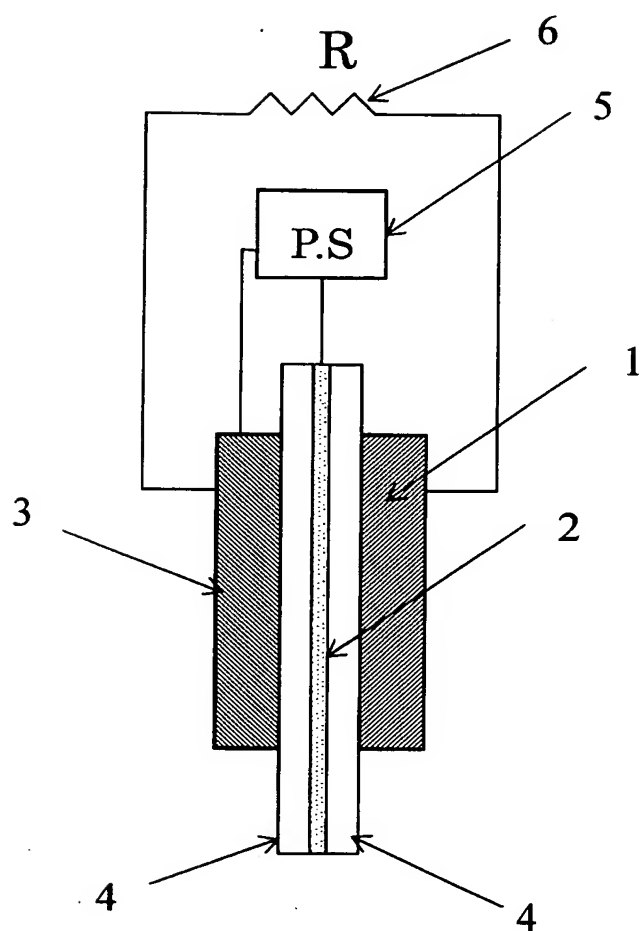
3：燃料電池（アノード） 4：高分子固体電解質膜

5：ポテンショスタット 6：外部負荷

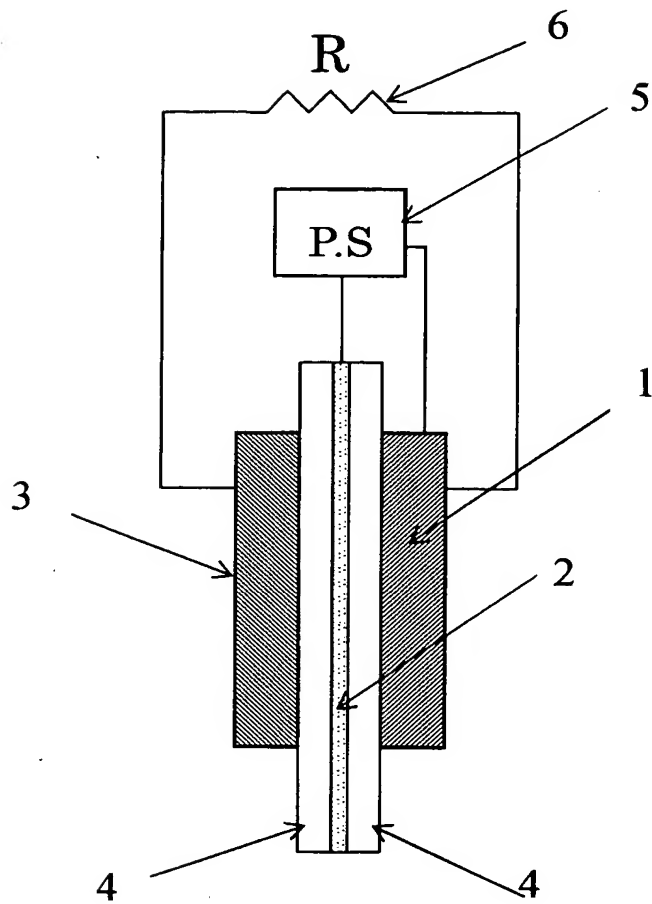
【書類名】

図面

【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン交換膜等の燃料電池構成材料の化学的劣化を防止することを可能にした高分子固体電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 プロトン伝導体からなる電解質の内部に内部電極、及び、該内部電極と該燃料電極あるいは該酸化剤電極との間に電圧印加手段を設ける。電圧を印加することにより電解質内を移動する燃料及び又は酸化剤を抑制し、電解質の劣化を抑える。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 2 1 9 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 1 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地

氏 名

アイシン精機株式会社